

⑤1

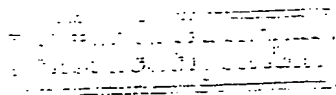
Int. Cl. 2:

A61 K 7/13

2
DT 26 23 692 A 1

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



①1

Offenlegungsschrift 26 23 692

②1

Aktenzeichen: P 26 23 692.0

②2

Anmeldetag: 26. 5. 76

④3

Offenlegungstag: 9. 12. 76

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

28. 5. 75 Luxemburg 72592

⑤4

Bezeichnung: Neues Haarfärbemittel und Anwendungsverfahren

⑦1

Anmelder: L'Oreal, Paris

⑦4

Vertreter: Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr.phil. Dr.techn.;
Bunte, W., Dr.-Ing.; Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2

Erfinder: Papantoniou, Christos, Epinay-sur-Seine (Frankreich)

DT 26 23 692 A 1

PATENTANWÄLTE
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER
DR.-ING. WOLFRAM BÜNTE
DR. WERNER KINZEBACH

2623692

D-8000 MÜNCHEN 40, BAUERSTRASSE 22 • FERNRUF (089) 37 65 83 • TELEX 5215208 ISAR D
POSTANSCHRIFT: POSTFACH 780, D-8000 MÜNCHEN 43

München, den 26. Mai 1976
M/17 125

L ' O R E A L
14, rue Royale,
75008 Paris / FRANKREICH

Neues Haarfärbemittel und Anwendungsver-
fahren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues kosmetisches Mittel zum Färben von Haaren sowie ein Verfahren zum Färben von Haaren mit Hilfe des Mittels.

Es ist bekannt, daß die verschiedenen bislang verwendeten Färbemittel häufig dazu führen, daß das Haar ohne Glanz und Weichheit ist.

- 1 -

609850/0969

M/17 125

. J .

Um dies zu verbessern, d.h. um den Haaren ihren ursprünglichen Zustand wieder zu verleihen, wurde vorgeschlagen, das Haar mit Konditionierungsprodukten und insbesondere mit kationischen Produkten zu behandeln, wobei diese Produkte nach dem Färben und vor dem endgültigen Wasserwellen angewendet werden.

Es hat sich dennoch erwiesen, daß diese zusätzliche Stufe beim Färbeverfahren bestimmte Nachteile mit sich bringt und nicht erlaubt, dem Haar endgültig gute kosmetische Eigenschaften zu verleihen.

Anmeldungsgemäß wurde nach umfangreichen Untersuchungen überraschend festgestellt, daß man dem Haar sein ursprüngliches Aussehen verleihen kann, während gleichzeitig sein Glanz und seine Griffweichheit verbessert werden, indem man neue Färbemittel verwendet, die in Mischung ein bestimmtes kationisches Harz enthalten.

Die Erfindung betrifft somit ein neues Mittel zum Färben von Haaren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es in einem Träger in Form einer Creme oder eines Gels mindestens einen Oxidationsfarbstoff und mindestens ein kationisches Pfropfkopolymeres enthält, wobei das Kopolymere aus der Kopolymerisation von:

- a) N-Vinylpyrrolidon,
 - b) Dimethylaminoäthylmethacrylat (MADAME), und
 - c) Polyäthylenglykol
- herrührt.

Erfindungsgemäß wurde in der Tat festgestellt, daß die Anwesenheit dieses Typs von kationischem Pfropfkopolymerem es erlaubt, den Glanz, die Leuchtkraft, den Griff und das Schlichten der Haare nach dem Färbeverfahren wesentlich zu verbessern.

Die anmeldungsgemäß durchgeführten Vergleichsversuche haben gezeigt, daß man bei Verwendung anderer Typen kationischer Kopolymerer mit einer unterschiedlichen Struktur Ergebnisse erhält, die insbesondere hinsichtlich des Glanzes des Haares und des Schlichtvermögens der Haare wesentlich unterlegen sind.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das kationische Pffropfkopolymere in Form seiner mit Hilfe eines Quaternisierungsmittels, das ausgewählt ist unter Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Benzylchlorid, -bromid oder -jodid, quaternisierten Form verwendet.

Das erfindungsgemäße kationische Pffropfkopolymere besteht vorzugsweise aus:

- a) 3 bis 95 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon,
- b) 3 bis 95 Gew.-% Dimethylaminoäthylmethacrylat (MADAME), das quaternisiert oder nicht-quaternisiert ist, und
- c) 2 bis 50 Gew.-%, jedoch vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-%, Polyäthylenglykol.

Das zur Herstellung des erfindungsgemäßen kationischen Pffropfkopolymeren verwendete Polyäthylenglykol besitzt im allgemeinen ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, jedoch vorzugsweise zwischen 300 und 30 000.

Die wie zuvor definierten kationischen Pffropfkopolymeren weisen ein Molekulargewicht zwischen 10 000 und 1 000 000 und vorzugsweise zwischen 15 000 und 500 000 auf.

Die anmeldungsgemäß durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß man ausgezeichnete Ergebnisse erhält, wenn man eine Konzentration an kationischem Pffropfkopolymeren zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels, verwendet.

In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird das Mittel im Augenblick der Anwendung hergestellt, d.h. das kationische Ppropfkopolymere wird entweder allein oder gelöst in einem Lösungsmittel zum Färbemittel zugegeben.

In bevorzugter Weise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines Konditionierungsmittels zu zwei Teilen vor, wobei der erste Teil aus dem Färbemittel und der zweite Teil aus dem kationischen Ppropfpolymeren, entweder allein oder gelöst in einem Lösungsmittel, besteht.

Vorzugsweise liegt das kationische Ppropfpolymeren in wäßriger Lösung vor, die gegebenenfalls ein Lösungsmittel, wie Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Butylcellosolve, Äthylcellosolve, Methylcellosolve oder Propylenglykol, enthält.

Diese Lösungen des kationischen Ppropfpolymeren können auch kosmetische Adjuvantien enthalten, wie Verdickungsmittel, Proteinhydrolysate oder bestimmte Farbstoffe.

Der pH dieser Lösungen liegt im allgemeinen in der Nähe des Neutralitätspunkts.

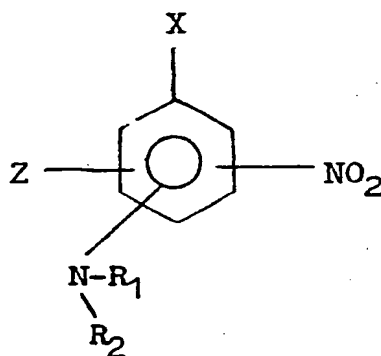
Der Oxidationsfarbstoff liegt im Färbemittel in einer Konzentration von ungefähr 0,006 bis 6 % vor; hierbei kann man insbesondere die folgenden Oxidationsfarbstoffe nennen: Paraphenylendiamin, Orthophenylendiamin, Paratoluyldiamin, Methoxyparaphenylendiamin, Chlorparaphenylendiamin, 2,6-Dimethylparaphenylendiamin, 2,5-Dimethylparaphenylendiamin, 2-Methyl-5-methoxyparaphenylendiamin, 2,6-Dimethyl-5-methoxyparaphenylendiamin, N,N-Dimethylparaphenylendiamin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(diäthyl)-anilin, N,N-(Di- β -hydroxyäthyl)-paraphenylendiamin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(di- β -hydroxyäthyl)-anilin, 3-Chlor-4-amino-N,N-(di- β -hydroxyäthyl)-anilin, 4-Amino-N,N-(äthyl, carbamylmethyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-

N,N-(äthyl, carbamylmethyl)-anilin, 4-Amino-N,N-(äthyl-morpholinoäthyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(äthyl-morpholinoäthyl)-anilin, 4-Amino-N,N-(äthyl-acetylamino-äthyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(äthyl-acetylaminoäthyl)-anilin, 4-Amino-N,N-(äthyl-mesylaminoäthyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(äthyl-mesylaminoäthyl)-anilin, 4-Amino-N,N-(äthyl- β -sulfoäthyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-N,N-(äthyl- β -sulfoäthyl)-anilin, N-[(4'-Amino)-phenyl]-morpholin, N-[(4'-Amino)-phenyl]-piperidin, 4-Amino-N,N-(äthyl-piperidinoäthyl)-anilin, 3-Methyl-4-amino-N-methylanilin, 2-Chlor-4-amino-N,N-(äthyl-sulfonamidomethyl)-anilin, 2-Chlor-4-amino-N-(äthyl)-anilin, 2-Methyl-4-amino-N-(β -hydroxyäthyl)-anilin, Paraaminodiphenylamin, Paraaminophenol, 2-Methyl-4-aminophenol, 3-Methyl-4-aminophenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 3-Chlor-4-aminophenol, 2,6-Dimethyl-4-aminophenol, 3,5-Dimethyl-4-aminophenol, 2,3-Dimethyl-4-aminophenol, 2,5-Dimethyl-4-aminophenol, 2,5-Diaminopyridin, 2-Dimethylamino-5-aminopyridin, 2-Diäthylamino-5-aminopyridin, 3-Methyl-7-aminophenomorpholin, 5-Aminoindol, N-Methylparaaminophenol und Orthoaminophenol, oder ein Salz dieser Verbindungen, beispielsweise ein Mono-, Di- oder Trihydrochlorid oder -hydrobromid oder auch ein Sulfat.

Der Oxidationsfarbstoff kann entweder allein, jedoch am häufigsten in Mischung mit einem Kuppler in einem Anteil zwischen 0,002 bis 4 % oder einem Direktfarbstoff in einem Anteil zwischen 0,002 und 4 % oder einer Mischung aus einem Kuppler und einem Direktfarbstoff, vorliegen. Unter den Kupplern kann man insbesondere die nachfolgenden nennen: Resorcin, Metaaminophenol, 2,4-Diaminoanisol, 2-Methyl-5-ureidophenol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 2-Methyl-5-acetylaminoaminophenol, 2,6-Dimethyl-5-acetylaminoaminophenol, 3-Amino-4-methoxyphenol, 2-Methyl-5-N- β -hydroxyäthylaminophenol, Metaphenylendiamin, Metatoluyldiamin, Brenzcatechin, Hydrochinon, 1'- α -Naphtol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 2,6-Diaminopyridin, N-Methylmetaaminophenol, 6-Methyl-3-aminophenol, 6-Hydroxyphenomorphin

und Pyrazolinkuppler, wie 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-5 oder bei Oxidationsfarbstoffen ein Salz dieser Verbindungen.

Unter den Direktfarbstoffen kann man insbesondere diejenigen nennen, die zur Klasse der Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Indaminfarbstoffe, Indoanilinfarbstoffe, Indophenolfarbstoffe und deren Derivate, sowie zur Klasse der nitrierten Derivate der Benzolserie und insbesondere zu Verbindungen der allgemeinen Formel:



gehören, worin:

X für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, wie Cl, Br oder F, einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, einen Rest $-N \begin{smallmatrix} R_3 \\ R_4 \end{smallmatrix}$ oder einen Rest $-OR_5$ steht, wobei die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, einen linearen oder verzweigten Alkylrest, einen Hydroxyalkylrest, einen Aminoalkylrest, einen Acylaminoalkylrest, einen Carbäthoxyaminoalkylrest, einen Ureidoalkylrest, einen Carboxyalkylrest, einen Sulfoalkylrest, einen Carbamylalkylrest, einen Methoxyalkylrest und einen Mesylaminoalkylrest darstellen und worin Z für ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen Alkylrest,

einen Alkoxyrest oder einen Nitrorest steht.

Beim erfindungsgemäßen Träger für das Färbemittel kann es sich um einen üblichen Träger handeln, jedoch liegt er, wie zuvor angegeben, vorzugsweise in Form einer Creme oder eines Gels vor.

Wenn der Färbeträger in Form einer Creme vorliegt, sind die ihn bildenden Bestandteile vorzugsweise in den nachfolgenden Anteilen enthalten:

Fettalkohole	10 bis 30 %
gegebenenfalls äthoxylierte Alkylsulfate ...	2 bis 20 %
Fettamide	0 bis 30 %
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 %

(die Prozentgehalte sind bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels ausgedrückt).

Unter den in den Cremes brauchbaren Fettalkoholen kann man insbesondere nennen: Cetylstearylalkohol, Oleinalkohol, Laurinalkohol, Isostearinalkohol und die synthetischen Fettalkohole zu C_9 bis C_{20} .

Unter den brauchbaren Alkylsulfaten kann man die nachfolgenden Verbindungen nennen: Natriumlaurylsulfat, Natriumcetylstearylsulfat, Triäthanolamincetylstearylsulfat, Triäthanolaminlaurylmyristylsulfat, Monoäthanolaminlaurylsulfat, Natriumlauryläthersulfat (2,2 Mol Äthylenoxid) und Monoäthanolaminlauryläthersulfat (2,2 Mol Äthylenoxid).

Unter den Fettamiden kann man insbesondere nennen: die Mono- oder Diäthanolamide von Fettsäuren, die sich von Kopra ableiten und die Mono- oder Diäthanolamide von Ölsäure.

Wenn der Färbeträger in Form eines Gels vorliegt, sind die ihn bildenden verschiedenen Bestandteile vorzugsweise in den nachfolgenden Anteilen vorhanden:

äthoxylierte oder polyglycerinierte nicht-ionische Verbindungen	10 bis 60 %
Lösungsmittel (Alkohole oder Glykole)	5 bis 30 %
Fettamide	0 bis 30 %
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 %

(die Prozentgehalte sind bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels ausgedrückt).

Unter den nicht-ionischen äthoxylierten oder polyglycerinierten Verbindungen kann man insbesondere nennen: das mit 4 oder 9 Mol Äthylenoxid äthoxylierte Nonylphenol, der mit 2 oder 4 Mol Glycerin polyglycerinierte Oleinalkohol, der mit 2 oder 6 Mol Glycerin polyglycerinierte Cetylstearylalkohol und die mit 3 bis 10 Mol Äthylenoxid oxyäthylenierten synthetischen Fettalkohole mit C₁₁-C₁₅.

Unter den in diesem Typ von Träger brauchbaren Lösungsmitteln kann man insbesondere nennen: die niedrigen aliphatischen Alkohole, wie Äthylalkohol, Propylalkohol oder Isopropylalkohol, die Glykole, wie Propylenglykol, Butylglykol oder Cellosolve.

Was die in den Gels brauchbaren Fettamide anbetrifft, so handelt es sich wohlgerne um dieselben, die vorstehend für die Cremes aufgeführt sind.

Es ist wohlgerne ebenfalls möglich, in diese zwei Typen von Träger andere übliche Bestandteile einzubringen, wie beispielsweise Parfüms, Fettsäuren, Restrukturierungsmittel, Stabilisierungsmittel, Antioxidationsmittel, und dergleichen. Der pH dieser Träger, der das oder die Färbelösungsmit-

tel enthält, liegt im allgemeinen zwischen 9 und 11 und wird durch Zusätze einer geeigneten Base in den Färbeträger, beispielsweise durch Zugabe von Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin, erhalten.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Färben von Haaren, wobei dieses Verfahren im wesentlichen dadurch gekennzeichnet ist, daß man nach dem Vermischen eines im Augenblick der Anwendung hergestellten erfindungsgemäßen Mittels mit einer geeigneten Menge Wasserstoffperoxid das so erhaltene Mittel auf das Haar aufbringt, es während einer Zeit zwischen 5 und 40 Min. auf dem Haar beläßt und schließlich das Haar spült.

Im allgemeinen beträgt die Menge an 6- oder 9%igem Wasserstoffperoxid, die dem Färbemittel zugemischt wird, 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbemittels.

Nach diesem Verfahren lassen sich die so behandelten Haare leicht schlichten und weisen einen weichen Griff auf..

Gemäß einer besonderen Ausführungsform wird das Färbeverfahren unmittelbar von einer Wasserwellung gefolgt, um dem Haar eine bestimmte Ondulierung zu verleihen.

Die erfindungsgemäß verwendeten kationischen Pfropfkopolymeren werden durch Polymerisationsreaktion erhalten, die nach klassischen Methoden durchgeführt werden kann, d.h. in Masse, in Suspension, in Emulsion oder in Lösung in einem Lösungsmittel. Vorzugsweise wird die Polymerisation in Lösung durchgeführt.

Bei den Polymerisationsinitiatoren handelt es sich im allgemeinen um klassische Initiatoren für eine radikalische Polymerisation. Unter den erfindungsgemäß brauchbaren verschiedenen Initiatoren kann man insbesondere Peroxide nennen,

wie Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Acetylperoxid und Benzoylhydroperoxid.

Es ist auch möglich, Katalysatoren zu verwenden, die durch Zersetzung ein Inertgas freisetzen, wie beispielsweise Azo-bis-isobutyronitril.

Die Konzentration an Initiator liegt im allgemeinen zwischen 0,2 und 15 % und vorzugsweise zwischen 0,5 und 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Reaktion gebrachten Reaktionspartner.

Das Molekulargewicht der kationischen Pfropfkopolymeren kann eingestellt werden, indem man während der Polymerisation kleine Mengen an Kettenregulierungsmitteln einführt, wie Aldehyde, beispielsweise Butyraldehyd oder chlorierte Substanzen, wie Chloroform, Bromoform, Tetrachlorkohlenstoff, Mercaptane, wie Laurylmercaptan, und dergleichen.

Zum besseren Verständnis der Erfindung werden nachfolgend zur Erläuterung ohne jeglichen limitierenden Charakter mehrere Ausführungsbeispiele beschrieben:

Beispiele für die Herstellung kationischer Pfropfkopolymerer.

B e i s p i e l 1

Man führt die nachfolgenden Bestandteile in einen 500 ml-Kolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Kühler und einem Thermometer versehen ist, ein;

Frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon	50,6	g
mit Dimethylsulfat quaternisiertes MADAME	41,25	g
Polyäthylenglykol, Molekulargewicht 20 000	8,15	g
Azo-bis-isobutyronitril	0,2	g
absolutes Äthanol	20	g

Die Reaktionsmischung wird unter Rühren so erhitzt, daß ihre Temperatur 65°C beträgt. Sobald die Reaktionsmischung viskos geworden ist, gibt man von neuem 80 g absolutes Äthanol, das zuvor auf 65°C erhitzt wurde, zu. Dann wird die Temperatur bei 76°C gehalten und weitere 24 Std. gerührt.

Nach dieser Zeit bringt man 200 g Wasser in den Reaktor ein und destilliert den Azeotrop Wasser/Äthanol, bis die Gesamtmenge des Äthanol entfernt ist.

Auf diese Weise erhält man in einer Ausbeute von 98 % das gewünschte Polymere. Die Viskosität beträgt 32 Cps (in einer 2%igen Lösung des Polymeren in Wasser bei einer Temperatur von $34,6^{\circ}\text{C}$ gemessen).

B e i s p i e l 2

Man bringt die nachfolgenden Bestandteile in einen 500 ml Kolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Kühler und einem Thermometer versehen ist, ein:

Frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon	54,62 g
Dimethylaminoäthylmethacrylat (MADAME)	9,87 g
Polyäthylenglykol (20 000)	8,81 g
Azo-bis-isobutyronitril	0,2 g
absolutes Äthanol	20 g.

Wenn man wie in Beispiel 1 arbeitet, erhält man das kationische Pfropfkopolymere in einer Ausbeute von 98 %. Die Viskosität beträgt 11,2 Cps (in einer 2%igen Lösung des Polymeren in Wasser bei einer Temperatur von $34,6^{\circ}\text{C}$ gemessen).

B e i s p i e l 3

Man bringt die nachfolgenden Bestandteile in einen 3 Ltr.-Kolben, der mit einem mechanischen Rührer und einem Thermometer versehen ist, ein:

N-Vinylpyrrolidon	303,6 g
Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 20 000)	48,9 g
mit Dimethylsulfat quaternisiertes MADAME	247,5 g
Azo-bis-isobutyronitril	12 g.

Diese Mischung bringt man schnell auf 60°C. Die Reaktion setzt ein und läuft von alleine weiter. Die Temperatur steigt im Verlauf von 8 bis 12 Min. auf 95 bis 100°C an.

Während dieser Phase stellt man eine wesentliche Verdickung der Masse fest. Man hält 1 Std. nach Beendigung der exothermen Reaktion bei 90°C. In diesem Moment zeigt die Analyse einen Reaktionsgrad für jedes der Monomeren größer als 99 % an.

Das erhaltene Produkt ist farblos und in Wasser vollständig löslich.

Die Viskosität einer 2%igen wäßrigen Lösung liegt zwischen 22 und 28 Cps.

B e i s p i e l 4

Man bringt die nachfolgenden Bestandteile in einen 500 ml-Kolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Kühler und einem Thermometer versehen ist, ein:

Frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon	50,6 g
mit Dimethylsulfat quaternisiertes MADAME	41,25 g

Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 20 000)	8,15 g
Azo-bis-isobutyronitril	0,2 g
absolutes Äthanol	100 g.

Die Reaktionsmischung wird 4 Std. auf 65°C und anschließend 20 Std. auf 80°C erhitzt. Nach dieser Zeit bringt man 200 g Wasser in den Reaktor ein und destilliert das Azeotrop Wasser/Äthanol, bis die Gesamtmenge des Äthanol entfernt ist.

Auf diese Weise erhält man das gewünschte Polymere in einer Ausbeute von 97 %. Die Viskosität beträgt 12,45 Cps (in einer 2%igen Lösung des Polymeren in Wasser bei einer Temperatur von 34,6°C gemessen).

B e i s p i e l 5

Man bringt die nachfolgenden Bestandteile in einen 500 ml-Kolben, der mit einem mechanischen Rührer, einem Kühler, einem Thermometer und einer Stickstoffzuleitung versehen ist, ein:

Frisch destilliertes N-Vinylpyrrolidon	50,6 g
mit Dimethylsulfat quaternisiertes MADAME	41,25 g
Polyäthylenglykol (Molekulargewicht 20 000)	8,15 g
Wasser	100 g.

Die Mischung wird unter Rühren auf 40°C erwärmt, bis sich das Polyäthylenglykol vollständig gelöst hat, dann bringt man Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) ein, um den pH auf 9 einzustellen. Anschließend bringt man 1 ml 30%iges H_2O_2 ein und erhitzt noch 12 Std. auf 40°C.

Am Ende der Polymerisation ist die Lösung viskos, kann jedoch gerührt werden.

M/17 125

. 14 .

Ausbeute: 98 %.

Die Viskosität beträgt 8,45 Cps (in 2%iger Lösung in Wasser von 34,6°C).

Beispiele für Mittel

B e i s p i e l A

Man erhält ein Färbemittel in gelierbarer Form, indem man im Augenblick der Anwendung eine wäßrige Lösung des Ppropfkopolymeren und den Färbeträger in Form eines Gels, der die Farbstoffe enthält, zusammenmischt. Auf diese Weise erhält man ein erfindungsgemäßes Färbemittel mit dem nachfolgend aufgeführten Gehalt an verschiedenen Bestandteilen:

Nonylphenol + 4 Mol Äthylenoxid	24	g
Nonylphenol + 9 Mol Äthylenoxid	23	g
Äthylalkohol zu 96°	7	g
Propylenglykol	14	g
Ammoniak zu 22° Bé	10	ml
Paraaminophenolbase	0,087	g
2,4-Diaminoanisolsulfat	0,03	g
Resorcin	0,4	g
Metaaminophenolbase	0,15	g
Nitroparaphenylendiamin	1	g
Paratoluyldiamin	1	g
Äthylendiamintetraessigsäure	0,3	g
Natriumbisulfit d = 1,32	1,2	g
gemäß Beispiel 1 erhaltenes Ppropfkopolymeres ...	4,8	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100	g.

Zu 50 g des so erhaltenen Färbemittels gibt man dann 50 g Wasserstoffperoxid zu 20 Volumina und bringt die Mischung mit Hilfe eines Pinsels auf die Haare auf.

Nachdem man das Mittel 30 Min. auf den Haaren belassen hat, spült man fest und stellt fest, daß sich die Haare leicht schlichten lassen und einen besonders weichen Griff aufweisen.

Anschließend führt man die klassische Wasserwellung durch und trocknet. Das Haar ist glänzend, sprunghaftig, es besitzt Volumen, der Griff ist weich und das Schlichten erfolgt ohne Mühe.

Bei braunen Haaren erhält man eine kastanienfarbene Tönung.

B e i s p i e l B

Man erhält ein Färbemittel in gelierbarer Form, indem man im Augenblick der Anwendung eine wäßrige Lösung des Pffropfkopolymeren und den Färbeträger in Form eines Gels, der die Farbstoffe enthält, zusammenmischt. Auf diese Weise erhält man ein erfindungsgemäßes Färbemittel mit dem nachfolgenden Gehalt an verschiedenen Bestandteilen:

Mit 2 Molekülen Glycerin glycerinierter Olein-alkohol	20	g
mit 4 Mol Glycerin glycerinierter Olein-alkohol	20	g
Butylglykol	8	g
Propylenglykol	12	g
Ammoniak zu 22° Bé	10	ml
Paraaminophenolbase	0,08	g
2,4-Diaminoanisolsulfat	0,025	g
Resorcin	0,3	g
Metaaminophenolbase	0,06	g
Nitroparaphenylendiamin	0,003	g
Paratoluyldiamin	1,05	g
Hydrochinon	0,17	g
Äthylendiamintetraessigsäure	0,3	g

Natriumbisulfit d = 1,32	0,8	g
gemäß Beispiel 2 erhaltenes Pfropfkopolymeres	3,5	g
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100	g.

Zu 50 g des so erhaltenen Färbemittels gibt man 50 g Wasserstoffperoxid zu 20 Volumina zu und bringt die Mischung mit Hilfe eines Pinsels auf die Haare auf.

Man wartet 30 Min. und spült dann die Haare.

Das Schlichten ist einfach, der Griff weich und die Haare sind leuchtend und füllig.

Bei dunkel-kastanienfarbenen Haaren erhält man eine helle Kastanienfarbe.

B e i s p i e l C

Man erhält ein Färbemittel in Form einer Creme, indem man im Augenblick der Anwendung eine wäßrige Lösung des Pfropfkopolymeren und den Färbeträger in Form von Creme, der die Farbstoffe enthält, mischt.

Auf diese Weise erhält man ein erfindungsgemäßes Färbemittel mit dem nachfolgenden Gehalt an verschiedenen Bestandteilen:

Cetylstearylalkohol	22	g
Oleindiäthanolamid	5	g
Natriumcetylstearylsulfat	4	g
Ammoniak zu 22° Bé	11	ml
2,4-Diaminoanisolsulfat	0,048	g
Resorcin	0,420	g
Metaaminophenolbase	0,150	g
Nitroparaphenylendiamin	0,085	g
Paratoluyldiamin	0,004	g
Äthylendiamintetraessigsäure	0,2	g

Natriumbisulfit d = 1,32	1,2 g
gemäß Beispiel 3 erhaltenes Pfropfkopolymeres	4,5 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g

Zu 30 g des so erhaltenen Färbemittels gibt man dann 45 g Wasserstoffperoxid zu 20 Volumina.

Auf diese Weise erhält man eine glatte, konsistente Creme, die sich gut anwenden läßt und die gut am Haar anhaftet.

Diese Creme wird dann mit Hilfe eines Pinsels auf die Haare aufgebracht; man wartet 30 Min. und spült.

Die Haare lassen sich leicht schlichten, ihr Griff ist weich.

Nach der Durchführung einer klassischen Wasserwellung und dem Trocknen ist das Haar leuchtend, sprunghaftig, es besitzt Volumen, sein Griff ist weich und das Schlichten läßt sich einfach durchführen.

Bei 100 % weißen Haaren erhält man blonde Haare.

In diesem Beispiel kann das Kopolymeres gemäß Beispiel 3 vorteilhaft durch das Kopolymeres gemäß Beispiel 4 oder Beispiel 5 ersetzt werden.

Ganz allgemein können die erfindungsgemäßen Mittel in Form von Creme erhalten werden, indem man die nachstehend aufgeführten verschiedenen Bestandteile in den angegebenen Anteilen verwendet, wobei wie in den vorstehenden Beispielen das Kopolymeres in Form einer wäßrigen Lösung im Augenblick der Anwendung zugesetzt wird:

Cetylstearylalkohol	25 bis	30 g
Natriumcetylstearylsulfat	5 bis	7 g
Ammoniak zu 22° Bé		13 ml

2,4-Diaminoanisolsulfat	0,01 bis 0,25 g
Resorcin	0,13 bis 0,60 g
m-Aminophenol	0,01 bis 0,15 g
Nitro-p-phenylendiamin	0,004 bis 0,08 g
p-Toluyldiamin	0,04 bis 4,50 g
p-Aminophenol	0,10 bis 2,80 g
Äthylendiamintetraessigsäure	0,2 g
Natriumbisulfit d = 1,32	1,20 g
Copolymeres gemäß den Beispielen 1 bis 5 ..	1 bis 4 g
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 g.

Zu 30 g des obigen Färbemittels gibt man dann 45 g Wasserstoffperoxid zu 20 Volumina und bringt die Mischung mit Hilfe eines Pinsels auf die Haare auf.

Man wartet 30 Min. und spült.

Die Haare lassen sich leicht schlichten und der Griff ist weich.

Man führt eine Wasserwelle durch und trocknet.

Das Haar ist leuchtend, sprunghaft, es besitzt Körper (Volumen), der Griff ist angenehm und das Schlichten läßt sich leicht durchführen.

Bei Verwendung der Farbstoffe in den oben angegebenen Bereichen erhält man als Funktion des ursprünglichen Kuppelers Tönungen, die von hellblond bis zu schwarz gehen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Färbemittel für Haare, dadurch gekennzeichnet, daß es in einem Färbeträger in Form einer Creme oder eines Gels mindestens einen Oxidationsfarbstoff und mindestens ein kationisches Pfropfkopolymeres enthält, wobei das Kopolymere aus der Kopolymerisation von:
 - a) N-Vinylpyrrolidon,
 - b) Dimethylaminoäthylmethacrylat (MADAME), und
 - c) Polyäthylenglykolherrührt.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Pfropfkopolymere in einem Anteil zwischen 0,5 und 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Färbemittels vorliegt.
3. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Pfropfkopolymere in teilweise oder vollständig quaternisierter Form vorliegt, wobei es sich beim Quaternisierungsmittel um Dimethylsulfat, Diäthylsulfat, Benzylchlorid, -jodid oder -bromid handelt.
4. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Pfropfkopolymere aus der Kopolymerisation von:

- a) 3 bis 95 Gew.-% N-Vinylpyrrolidon,
 b) 3 bis 95 Gew.-% Dimethylaminoäthylmethacrylat
 (MADAME), das gegebenenfalls quaternisiert ist, und
 c) 2 bis 50 % Polyäthylenglykol,
 herrührt.
5. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das kationische Pfropfkopolymere ein Molekulargewicht zwischen 15 000 und 500 000 aufweist.
6. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidationsfarbstoff in einem Anteil zwischen 0,006 und 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, vorliegt.
7. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es darüber hinaus einen Kuppler in einem Anteil zwischen 0,002 und 4 % und/oder einen Direktfarbstoff in einem Anteil zwischen 0,002 und 4 %, enthält.
8. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Färbeträger in Form einer Creme im wesentlichen aus den nachfolgenden Bestandteilen besteht:
- | | |
|---|-------------|
| Fettalkohole | 10 bis 30 % |
| gegebenenfalls äthoxylierte Alkylsulfate .. | 2 bis 20 % |
| Fettamide | 0 bis 30 % |
| Wasser, soviel wie erforderlich auf | 100 %. |
9. Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Färbeträger in Form eines Gels im wesentlichen die nachfolgenden Bestandteile umfaßt:

nicht-ionische, äthoxylierte oder polyglycerinierte Verbindungen	10 bis 60 %
Lösungsmittel (Alkohole oder Glykole)	5 bis 30 %
Fettamide	0 bis 30 %
Wasser, soviel wie erforderlich auf	100 %

10. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH zwischen 9 und 11 aufweist.
11. Mittel gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der pH von 9 bis 11 durch Zugabe einer ausreichenden Menge einer Base, insbesondere Ammoniak, Monoäthanolamin, Diäthanolamin oder Triäthanolamin, erhalten ist.
12. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es darüber hinaus übliche Bestandteile, insbesondere Parfüms, Fettsäuren, Restrukturierungsmittel, Stabilisierungsmittel, Antioxidationsmittel, enthält.
13. Mittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zu zwei Teilen konditioniert ist, wobei der erste Teil den Färbeträger und mindestens einen Oxidationsfarbstoff und der zweite Teil das kationische Propfkopolymere enthält.
14. Mittel gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der das kationische Propfkopolymere enthaltende zweite Teil in wäßriger Lösung vorliegt, die gegebenenfalls ein Lösungsmittel enthält.
15. Mittel gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich beim Lösungsmittel um Äthylalkohol, Isopropylalkohol, Butylcellosolve, Äthylcellosolve, Methylcellosolve oder Propylenglykol, handelt.

- 22 -

16. Mittel gemäß einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Teil auch kosmetische Bestandteile, insbesondere Verdickungsmittel, Proteinhydrolysate oder bestimmte Farbstoffe, enthält.
17. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man im Augenblick der Anwendung ein gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche erhaltenes Mittel mit einer ausreichenden Menge an Wasserstoffperoxid vermischt und das so erhaltene Mittel auf die Haare aufbringt, 5 bis 40 Minuten wartet und anschließend die Haare spült.
18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die zum Färbemittel zugemischte Menge an Wasserstoffperoxid zu 6 oder 9 % im allgemeinen 50 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Färbemittels, ausmacht.

THIS PAGE BLANK (USPTO)